

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° d'publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 551 447

(21) N° d'enregistrement national : **83 13998**

(51) Int Cl⁴ : C 08 F 265/06; C 08 L 27/06, 67/00, 69/00;
C 08 L 77/00.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 31 août 1983.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : *Société anonyme dite : SOCIÉTÉ NATIONALE ELF AQUITAINE*. — FR et M & T CHEMICALS, INC. — US.

(72) Inventeur(s) : Gilles Meunier.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOP1 « Brevets » n° 10 du 8 mars 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Marc Boillot, société nationale Elf Aquitaine.

(54) Compositions de résines ayant une résistance améliorée au choc renfermant un polymère thermoplastique, un additif choc du type copolymère greffé, et éventuellement d'autres additifs, et copolymère greffé correspondant, à caractère d'additif choc.

(57) Compositions de résines renfermant un polymère thermoplastique, notamment PVC ou un copolymère à teneur majoritaire en chlorure de vinyle, un additif choc du type copolymère greffé, et éventuellement d'autres additifs.

Le copolymère greffé additif choc est constitué par un tronc consistant en un copolymère statistique de butadiène ou d'isoprène, d'un acrylate d'un alcoyle en C₁ à C₁₂ et d'un agent réticulant polyfonctionnel, sur lequel sont greffées des chaînes d'un polymère d'un méthacrylate d'un alcoyle en C₁ à C₄, notamment méthacrylate de méthyle. Le tronc du copolymère greffé additif choc renferme en poids 0,5 à 35 % de butadiène ou d'isoprène et au plus 10 % molaire de l'agent réticulant, tandis que les chaînes greffées dudit copolymère greffé représentent 10 à 200 % en poids du tronc.

Les compositions de résines produites sont utilisables dans les applications pour lesquelles on recherche une résistance au choc améliorée à température ambiante, à froid ou encore après vieillissement.

FR 2 551 447 - A1

L'invention concerne des compositions de résines ayant une résistance améliorée au choc, lesdites compositions renfermant un polymère thermoplastique, notamment PVC ou copolymères à teneur majoritaire en chlorure de vinyle, un additif choc du type copolymère greffé, et éventuellement d'autres additifs.

Certaines résines synthétiques et notamment les résines à base de PVC ou de copolymères à teneur majoritaire en chlorure de vinyle, qui sont très largement utilisées en raison de leur faible prix et de leurs bonnes propriétés physiques et chimiques, présentent de faibles résistance au choc à température ambiante, à froid, ou encore après vieillissement. On a proposé de pallier ces défauts en incorporant à ces résines des produits, appelés additifs chocs, qui sont des polymères possédant un certain caractère élastomérique. Parmi ces additifs figurent notamment des polyacrylates modifiés ou non ou encore des copolymères statistiques ou greffés à base de butadiène. En particulier, dans le brevet américain N°3.264.373, on décrit un additif choc pour résines à base de polymères renfermant au moins 80 % en poids de chlorure de vinyle polymérisé, qui consiste en un copolymère greffé de méthacrylate de méthyle sur un tronc formé d'un copolymère constitué, en poids, de 1 à 20 % de butadiène et de 99 à 80 % d'un acrylate d'un alcoyle en C_2 à C_{12} , ledit copolymère greffé ayant une teneur en méthacrylate de méthyle greffé allant de 10 à 185 %, et de préférence de 20 à 50 %, en poids du copolymère tronc. Incorporé à la résine de polymère de chlorure de vinyle, à raison de 0,5 à 50 parties en poids pour cent parties de résine, un tel additif permet d'augmenter substantiellement la résistance au choc de la résine sans pratiquement réduire sa température de distorsion thermique.

On a maintenant trouvé qu'en remplaçant, dans un tel additif, le copolymère tronc butadiène/acrylate par un copolymère similaire réticulé par une faible quantité d'un agent réticulant polyfonctionnel, on obtenait un nouvel additif choc ayant une efficacité améliorée.

L'additif choc utilisé suivant l'invention permet donc d'obtenir des compositions de résines synthétiques, qui possèdent des propriétés améliorées de résistance au choc à température ambiante, ou encore à froid, et surtout après vieillissement par rapport à celles présentées par les compositions de résines synthétiques comparables incluant l'additif choc décrit dans le brevet américain cité plus haut.

L'invention a donc pour objet des compositions de résines synthétiques ayant une résistance améliorée au choc, qui renferment un polymère thermoplastique, un additif choc du type copolymère greffé utilisé en quantité pondérale allant de 0,5 à 50 parties pour 100 parties du polymère thermoplastique et constitué par un tronc, consistant en un copolymère statistique à base d'un diène conjugué, choisi parmi le butadiène et l'isoprène, et d'un acrylate d'un alcoyle en C_2 à C_{12} , sur lequel sont greffées, en quantité allant de 10 à 200 % en poids du tronc, des chaînes d'un polymère d'un méthacrylate d'un alcoyle en C_1 à C_4 , et éventuellement d'autres additifs, et qui se caractérisent en ce que le tronc du copolymère greffé additif choc consiste en un copolymère du diène conjugué, de l'acrylate d'un alcoyle en C_2 à C_{12} et d'un agent réticulant polyfonctionnel possédant dans sa molécule au moins deux groupements insaturés $CH_2 = C<$, ledit copolymère tronc renfermant 0,5 à 35 % en poids de diène polymérisé et ayant une teneur molaire en agent réticulant polymérisé allant de 0,02 à 10 %.

Ledit agent réticulant, dont la teneur molaire préférée se situe de 0,5 % à 7 %, peut être notamment choisi parmi les dérivés possédant deux ou plusieurs doubles liaisons vinyliques ou allyliques tels que divinylbenzènes, triallylcyanurate, diallylphtalates, diallylitaconate, triallylisocyanurate, triacrylate ou triméthacrylate de triméthylolpropane, acrylate ou méthacrylate d'allyle, diacrylate ou diméthacrylate d'alcoylène glycol ayant 2 à 10 atomes de carbone dans la chaîne alcoylène et notamment diacrylate ou diméthacrylate d'éthylène glycol, diacrylate ou diméthacrylate de butane diol-1,4, diacrylate ou diméthacrylate d'hexane diol-1,6, ou encore diacrylate ou diméthacrylate de polyoxyalcoylène glycol

de formule $\text{CH}_2=\underset{\text{X}}{\text{C}}-\text{COO}-\left[\underset{\text{X}}{\text{C}}\text{H}_{2n}\text{O}\right]_p\text{OC}-\underset{\text{X}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ dans laquelle X

représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle, n est un nombre entier allant de 2 à 4 et p est un nombre entier allant de 2 à 20 et notamment diacrylate ou diméthacrylate

5 de polyoxyéthylène glycol pour lequel le radical polyoxyéthylène a une masse moléculaire d'environ 400 (formule précitée avec n = 2 et p = 9).

Comme indiqué plus haut, l'acrylate d'alcoyle, qui est polymérisé avec le butadiène ou l'isoprène et également l'agent réticulant polyfonctionnel pour constituer le tronc du copolymère greffé additif choc est un acrylate d'un alcoyle en C_2 à C_{12} , ledit radical alcoyle étant de préférence exempt de ramification sur le carbone lié au groupe acryloxy. Des exemples d'acrylates appropriés pour la formation du copolymère tronc sont tels qu'acrylate d'éthyle, acrylate de n-propyle, acrylate de n-butyle, acrylate d'amyloxy, acrylate de méthyl-2butyle, acrylate de méthyl-3butyle, acrylate de n-hexyle, acrylate de n-octyle, acrylate de n-décyle, acrylate d'éthyl-2 hexyle.

20 La teneur préférée en butadiène ou isoprène polymérisé dans le copolymère réticulé formant le tronc du copolymère greffé additif choc représente 1 à 25 % en poids du copolymère tronc.

Dans l'additif choc suivant l'invention, les chaînes greffées sur le tronc réticulé consistent en un polymère d'un méthacrylate d'un alcoyle en C_1 à C_4 . Comme méthacrylate d'alcoyle en C_1 à C_4 on peut utiliser notamment le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-propyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, et tout particulièrement le méthacrylate de méthyle.

Avantageusement la proportion des chaînes greffées dans le copolymère greffé constituant l'additif choc prend des valeurs allant de 10 à 60 % du poids du tronc dudit copolymère greffé.

35 Pour rendre compte de la masse moléculaire de l'additif choc, on peut définir une viscosité à l'état fondu qui varie dans le même sens. Ladite viscosité à l'état fondu peut se situer dans une gamme assez large sous réserve d'avoir

une valeur suffisante pour éviter une migration de l'additif choc au cours des opérations de mise en oeuvre de la composition de résine incluant ledit additif. Comme grandeur représentative de cette viscosité à l'état fondu, on convient de prendre la

5 valeur du couple résistant d'un rhéomètre Brabender renfermant 50 g d'additif choc et opérant à la température de 200°C avec une vitesse de rotation de ses rotors égale à 40 r.p.m. , la détermination du couple étant effectuée après 20 minutes de

10 maintien à 200°C. Des valeurs appropriées de viscosité à l'état fondu pour l'additif choc correspondent à des valeurs du couple précité comprises entre 6 et 40 N.m. Dans le cas de compositions de résines pour lesquelles le polymère thermoplastique est un polymère renfermant au moins 80 % en poids de chlorure de vinyle polymérisé, des valeurs préférées de viscosité à l'état fondu

15 pour l'additif choc correspondent à des valeurs dudit couple allant de 8 à 30 N.m et tout particulièrement de 10 à 25 N.m.

L'additif choc peut être préparé par tout méthode permettant de produire un copolymère greffé ayant un tronc et des chaînes greffées telles que définies précédemment. Il est

20 toutefois préférable de préparer le tronc du copolymère greffé et également de réaliser l'opération de greffage en faisant appel à des techniques de polymérisation en émulsion.

Dans ce cas on peut utiliser le mode opératoire suivant. Dans une première étape, on forme une émulsion renfer-

25 mant, par partie en poids de monomères à polymériser, 1 à 10 parties d'eau, 0,001 à 0,03 partie d'un agent émulsifiant, et les monomères à polymériser pour constituer le tronc du copolymère greffé additif choc, à savoir butadiène ou isoprène, acrylate d'un alcoyle en C_2 à C_{12} et agent réticulant poly-

30 fonctionnel, en proportions correspondant à celles que l'on désire obtenir dans le copolymère tronc, puis on ajoute 0,001 à 0,05 partie d'un catalyseur générateur de radicaux libres, et maintient le milieu réactionnel ainsi formé à une température comprise, par exemple, entre la température ambiante et 90°C,

35 et sous agitation, pendant une durée suffisante pour obtenir une conversion pratiquement complète des monomères. Dans une deuxième étape, on procède au greffage d'un méthacrylate d'un alcoyle en C_1 à C_4 , en particulier méthacrylate de méthyle, sur

le copolymère tronc obtenu au cours de la première étape. Pour ce faire on ajoute une quantité appropriée dudit méthacrylate au milieu réactionnel issu de la première étape, pour obtenir un copolymère greffé renfermant la teneur désirée en chaînes greffées, ainsi que, le cas échéant, des quantités addition-

5 nelles d'agent émulsifiant et d'un catalyseur radicalaire comprises également dans les intervalles définis plus haut, et l'on maintient le milieu ainsi formé à une température comprise dans la gamme précitée, et sous agitation, jusqu'à obtenir une conversion pratiquement complète des monomères de greffage.

10 A titre d'agent émulsifiant on peut utiliser l'un quelconque des agents tensio-actifs connus qu'ils soient anioniques, non ioniques ou même cationiques. En particulier on peut choisir l'agent émulsifiant parmi les tensio-actifs anioniques tels que sels de sodium ou de potassium d'acides
15 gras, notamment laurate de sodium, stéarate de sodium, palmitate de sodium, oléate de sodium, sulfates mixtes de sodium ou de potassium et d'alcools gras, notamment laurylsulfate de sodium, sels de sodium ou de potassium d'esters sulfosucciniques, sels de sodium ou de potassium des acides alkylaryl-
20 sulfoniques, notamment dodécylbenzène sulfonate de sodium, didodécylnaphtalène sulfonate de sodium, et sels de sodium ou de potassium de monosulfonate de monoglycérides gras, ou encore parmi les tensio-actifs non ioniques tels que produits de réaction de l'oxyde d'éthylène et d'alcoylphénol ou d'al-
25 cools aliphatiques, alcoylphénols, alcools aliphatiques. On peut encore utiliser des mélanges de tels agents tensio-actifs si besoin est.

Les catalyseurs susceptibles d'être employés tant dans la première que dans la seconde étape précitées de poly-
30 mérisation en émulsion sont des composés donnant naissance à des radicaux libres dans les conditions de température choisies pour la polymérisation. Ces composés peuvent être notamment des composés peroxydés comme l'eau oxygénée, les persulfates des métaux alcalins et notamment le persulfate de sodium ou de
35 potassium, le persulfate d'ammonium, les percarbonates, les peracétates, les perborates, les peroxydes tels que peroxyde de benzoyle, peroxyde de lauroyle, les hydroperoxydes tel que

l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de paramenthane, l'hydroperoxyde de tertiobutyle. On utilise toutefois de préférence des systèmes catalytiques de type Redox formés par l'association d'un composé peroxydé, par exemple tel que
5 précité, avec un agent réducteur, notamment sulfite de métal alcalin, bisulfite de métal alcalin, sulfoxylate de métal alcalin, acide ascorbique, glucose, et en particulier ceux desdits systèmes catalytiques qui sont hydrosolubles, par exemple persulfate de potassium/métabisulfite de sodium ou
10 encore hydroperoxyde de tertio-butyle/métabisulfite de sodium.

On peut encore ajouter au milieu de polymérisation de l'une et/ou l'autre des étapes, des composés limiteurs de chaînes, et notamment des mercaptans tels que tertio-dodécylmarcaptan, isobutylmercaptan, n-dodécylmercaptan, dans le but
15 de contrôler la masse moléculaire du tronc et/ou des chaînes greffées du copolymère greffé, ou encore des composés tels que des phosphates en vue de contrôler la force ionique du milieu de polymérisation.

Le milieu réactionnel obtenu à l'issue de la seconde
20 étape de polymérisation en émulsion, qui est constitué d'une émulsion aqueuse du copolymère greffé produit, est ensuite traité pour en séparer le copolymère greffé. Pour ce faire, on peut par exemple soumettre l'émulsion à un traitement de coagulation par mise en contact avec une solution salée acidifiée
25 par de l'acide sulfurique concentré, puis séparer par filtration le produit solide résultant de la coagulation, ledit produit solide étant ensuite lavé et séché pour donner une poudre du copolymère greffé. On peut encore récupérer le copolymère greffé contenu dans l'émulsion en faisant appel à une
30 technique de séchage par pulvérisation.

Le copolymère greffé résultant se présente sous la forme d'une poudre, dont la granulométrie peut aller de quelques microns, par exemple 1 à 5 microns, jusqu'à 200 à 300 microns, ladite granulométrie dépendant de la technique
35 utilisée pour séparer le copolymère greffé du milieu de polymérisation en émulsion.

Les compositions de résines suivant l'invention peuvent être préparées par toute méthode permettant de réaliser un mélange homogène renfermant un polymère thermoplastique,

l'additif choc et éventuellement d'autres additifs. On peut par exemple mélanger à sec les ingrédients constituant la composition de résine, puis extruder le mélange résultant et réduire l'extrudat en pastilles. Lorsque le polymère thermoplastique est obtenu par polymérisation en émulsion, il peut être commode de mélanger l'émulsion du copolymère greffé à l'émulsion du polymère thermoplastique et de traiter l'émulsion résultante pour en séparer le produit solide qu'elle renferme comme décrit plus haut à propos de la séparation du copolymère greffé.

Le polymère thermoplastique, qui forme l'un des éléments constitutifs des compositions de résines suivant l'invention peut consister en un ou plusieurs polymères du type des polycondensats, notamment polyesters tel que polybutylène téréphtalate, polycarbonates, polyamides ou encore du type des polymères d'addition comme, par exemple, polyméthacrylates et notamment polyméthylméthacrylate. En particulier le polymère thermoplastique consiste en un ou plusieurs polymères d'addition choisis dans le groupe formé par les homopolymères du chlorure de vinyle qui peuvent être éventuellement surchlorés et les copolymères qui résultent de la copolymérisation du chlorure de vinyle avec un ou plusieurs comonomères éthyléniquement insaturés et qui renferment au moins 80 % en poids de chlorure de vinyle polymérisé. A titre de comonomères pour la préparation de tels copolymères conviennent notamment les halogénures de vinylidène comme le chlorure ou le fluorure de vinylidène, les carboxylates de vinyle comme l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, les acides acrylique et méthacrylique ainsi que les nitriles, amides et esters d'alcoyle qui en dérivent, notamment acrylonitrile, acrylamide, méthacrylamide, méthacrylate de méthyle, acrylate de méthyle, acrylate de butyle, acrylate d'éthyle, acrylate d'éthyl-2 hexyle, les dérivés vinylaromatiques tels que styrène, vinylnaphtalène, les oléfines telles que bicyclo (2.2.1)hept-2-ène, bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-diène, éthylène, propène, butène-1.

Les additifs, autres que l'additif choc, qui peuvent être éventuellement présents dans les compositions de résines suivant l'invention, sont notamment tels que pigments,

colorants, plastifiants, antioxydants, stabilisants à la chaleur, additifs facilitant la mise en oeuvre, lubrifiants.

La teneur préférée en additif choc des compositions de résines définies précédemment représente 1 à 30 % en poids du polymère thermoplastique. Des teneurs en additif choc allant de 2 à 10 % en poids du polymère thermoplastique sont tout particulièrement appropriées, lorsque ledit polymère est choisi dans le groupe formé par les polymères du chlorure de vinyle et les copolymères du chlorure de vinyle avec un comonomère tels que définis plus haut. Les compositions de résines obtenues dans ce dernier cas sont appropriées pour la fabrication des éléments de revêtement de façades du type vêtements.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

15 EXEMPLE 1 :

a)- Synthèse d'un copolymère greffé additif choc suivant l'invention :

On opérait dans un réacteur équipé d'un dispositif d'agitation et muni d'une double enveloppe parcourue par un fluide caloporteur pour le maintien du réacteur en température.

1)- Préparation du copolymère tronc :

Dans le réacteur maintenu à température ambiante et sous agitation, on introduisait, après qu'ils aient subi un dégazage à l'azote, 1180 g d'eau déminéralisée et 3,43 g de phosphate disodique, puis on dissolvait dans ce milieu 28,7 g de laurylsulfate de sodium à titre d'agent émulsifiant. On amenait alors la température du contenu du réacteur à la valeur 57°C. et, tout en maintenant cette température, on ajoutait alors simultanément audit contenu 628 g d'acrylate de butyle, 64,8 g de butadiène et 7,7 g de méthacrylate d'allyle. La température du réacteur étant toujours maintenue à 57°C, on ajoutait ensuite au milieu réactionnel 1,7 g de tertio-dodécyl mercaptan dans 8 ml d'eau, comme limiteur de chaînes, et 0,58 g de métabisulfite de sodium dans 19 ml d'eau et 0,91 g de persulfate de potassium dans 32 ml d'eau, à titre de système catalytique. On maintenait ensuite le contenu du réacteur à 57°C pendant 3 heures, puis à 80°C pendant une heure, après quoi le réacteur était refroidi à 57°C. On obtenait avec une

conversion de 99 % un copolymère réticulé butadiène/acrylate de butyle/méthacrylate d'allyle se présentant sous la forme d'un latex et renfermant, en poids, 9,2 % de butadiène polymérisé. La teneur molaire dudit copolymère en méthacrylate d'allyle polymérisé était égale à 1 %.

2)- Greffage du méthacrylate sur le copolymère tronc :

Au contenu du réacteur refroidi à 57°C à l'issue de la préparation du copolymère tronc, on ajoutait, sous agitation, 291 g de méthacrylate de méthyle puis 0,325 g de tertio-dodécylmercaptan. Dans le milieu réactionnel ainsi formé, on dissolvait alors 0,13 g de métabisulfite de sodium dans 13 ml d'eau et 0,32 g de persulfate de potassium dans 13 ml d'eau. Le contenu du réacteur était maintenu à 57°C pendant 1,5 heure, puis sa température était amenée à 80°C et on ajoutait audit contenu 0,52 g d'hydroperoxyde de tertio-butyle et 0,13 g de métabisulfite de sodium dans 13 ml d'eau. Le milieu réactionnel était ensuite maintenu à 80°C pendant une heure. Au bout de cette durée, le contenu du réacteur était refroidi à température ambiante et le latex du copolymère greffé produit, dont le diamètre moyen de particule était de 0,15 μ m, était coagulé dans une solution salée, acidifiée par de l'acide sulfurique concentré. Le produit coagulé était alors filtré, lavé puis séché pour donner une poudre constituant le copolymère greffé additif choc.

La conversion du méthacrylate de méthyle au cours du greffage était d'environ 99 %. Le copolymère greffé renfermait une proportion de chaînes greffées de polyméthacrylate représentant 41,6 % en poids du copolymère tronc et possédait une viscosité à l'état fondu correspondant à une valeur égale à 15,8 N.m du couple du rhéomètre Brabender opérant dans les conditions définies précédemment.

b)- Synthèse d'un copolymère greffé additif choc témoin :

Dans des conditions similaires à celles décrites au paragraphe a) du présent exemple, on synthétisait un copolymère greffé témoin formé de chaînes de polyméthylméthacrylate greffées sur un copolymère tronc butadiène/acrylate de butyle.

Pour ce faire on employait, dans la phase de préparation du copolymère tronc, 628 g d'acrylate de butyle sans utiliser de méthacrylate d'allyle, les autres conditions opératoires restant les mêmes.

5 On obtenait, avec une conversion du méthacrylate de méthyle de 99 %, un copolymère greffé renfermant une proportion de polyméthylméthacrylate greffé représentant 42 % en poids du copolymère tronc, ce dernier renfermant 9,3 % en poids de butadiène polymérisé. Ledit copolymère greffé possédait une
10 viscosité à l'état fondu correspondant à une valeur égale à 15,6 N.m pour le couple du rhéomètre Brabender.

c)- Préparation et caractéristiques des compositions de résines :

On décrit ci-après la préparation d'une composition de résine à base de PVC utilisable pour produire des
15 éléments de revêtement extérieur de murs et donne les caractéristiques de résistance au choc d'éprouvettes façonnées à partir de cette composition de résine.

Dans un mélange du type PAPENMEIR on introduisait,
20 comptées en poids, 5 parties de l'additif choc préparé comme décrit dans le paragraphe a (additif 1.a) ou dans le paragraphe b (additif témoin 1.b) du présent exemple, 100 parties de PVC ayant un K-Wert égal à 67, 0,3 partie d'un additif facilitant la transformation consistant en un polymère acrylique (PARALOID
25 K 175 commercialisé par ROHM & HAAS), 2 parties de stéarate de calcium, 1 partie d'une cire de polyéthylène ayant un point de fusion de 74°C, 1,5 parties d'un stabilisant à base de thioglycolate d'étain, et 12 parties de TiO_2 .

A partir de la composition ainsi obtenue, on
30 réalisait des éprouvettes pour effectuer les essais suivants de détermination des caractéristiques de résistance au choc.

- Essai de choc-traction (norme ASTM D 1822-68) :

On détermine l'énergie qui est nécessaire pour la rupture d'une éprouvette normalisée sous l'action d'un choc
35 entraînant une traction de l'éprouvette.

- Essai IZOD de flexion par choc (norme ASTM D 256-73) :

On détermine l'énergie absorbée pour la rupture

d'une éprouvette entaillée, encastrée à une extrémité, sous l'action d'un choc entraînant une flexion de l'éprouvette.

- Essai de résistance au choc à basse température :

Dans cet essai on fait appel à une méthode dérivée de celle définie dans la norme ASTM D 3029-72 et l'on mesure l'énergie absorbée par la rupture d'une éprouvette en forme de plaque, disposée horizontalement et maintenue à basse température, sous l'action d'un choc appliqué par une masselotte de 5,1 kg se terminant par un cylindre ayant un diamètre de 12,7 mm et présentant une extrémité arrondie, ladite masselotte tombant en chute libre d'une hauteur de 70 centimètres.

Pour préparer les éprouvettes pour les essais de choc-traction et de choc IZOD, la composition de résine résultant du mélange des ingrédients précités était calendrée à 165°C pendant 7 minutes sur une calendreuse du type SCHWABENTHAN, puis moulée à 190°C sur une presse DERRAGON, pendant 5 minutes sous une pression de 200 bars, sous la forme de plaques, le refroidissement desdites plaques ayant lieu sous presse. Les éprouvettes sont obtenues à l'aide d'un emporte-pièce pour l'essai de choc-traction et au moyen d'une scie circulaire puis d'une entailleuse pour l'essai de choc IZOD. L'épaisseur des éprouvettes, dont la forme était celle prescrite par les normes précitées, était de 1 mm pour l'essai de choc-traction et de 3 mm pour l'essai de choc IZOD.

Pour préparer les éprouvettes pour l'essai de résistance au choc à basse température, la composition de résine définie plus haut était malaxée dans une extrudeuse double vis du type KRAUSS-MAFFEI KMD 25, puis moulée dans une presse opérant à 190°C et sous 200 bars sous la forme de plaques ayant une longueur et une largeur de 60 mm et une épaisseur égale à 1 mm environ.

Parmi les éprouvettes utilisées pour l'essai choc-traction, un lot desdites éprouvettes avait été préalablement soumis à un vieillissement de 1000 heures sous l'action d'un rayonnement émis par une lampe à xénon dans un appareil de vieillissement accéléré du type CLIMATRON. Pour rendre compte de l'influence du vieillissement, on a défini par le terme "pourcentage de perte" une grandeur correspondant à la variation relative de l'énergie à la rupture et ayant la forme $\frac{E - E_v}{E} \times 100$,

avec E et E_v représentant respectivement les énergies à la rupture avant et après vieillissement de 1000 heures au CLIMATRON.

Les résultats de ces essais sont présentés dans le
5 tableau I.

TABLEAU I

Additif Choc	Choc-traction à 21°C			Choc IZOD avec entaille à 21°C	Choc à basse température		
	E_{α} (Kj/m ²)	Ev (Kj/m ²) ^{α)}	% de perte		Température d'essai	Energie à la rupture (J/mm) ^{β)}	Force à la rupture (daN/mm) ^{γ)}
1. a (Invention)	747	509	32	14	-10°C	16,3	209
					-20°C	13,6	210
1. b (Témoin)	710	381	46	13	-10°C	10	189
					-20°C	7	178

α) - kJ/m^2 = kilojoules par m^2 de section de l'éprouvette
 β) - J/mm = Joules par mm d'épaisseur de la plaque éprouvette
 γ) - daN/mm = daN par mm d'épaisseur de la plaque éprouvette

En comparant les résultats figurant au tableau I, il apparaît que le remplacement du copolymère tronc butadiène/acrylate de butyle du copolymère greffé additif choc par un copolymère correspondant réticulé par le méthacrylate d'allyle

- 5 apporté, toutes conditions égales par ailleurs, une amélioration des caractéristiques de résistance au choc de la composition de résine incluant l'additif choc, cette amélioration étant sensible après vieillissement et particulièrement marquée à basse température.

10 EXEMPLES 2 A 5 :

a)- Synthèse de copolymères greffés réticulés additifs choc suivant l'invention :

- En opérant dans un réacteur équipé d'un dispositif d'agitation et muni d'une double enveloppe parcourue par
15 un fluide caloporteur pour le maintien du réacteur en température, on effectuait quatre essais de synthèse de copolymères greffés réticulés suivant l'invention, l'agent réticulant étant respectivement le méthacrylate d'allyle (exemples 2 et 3), le diméthacrylate d'éthylène glycol (exemple 4), et le diméthacrylate de polyéthylène glycol ayant une chaîne polyoxyéthylène
20 de masse moléculaire d'environ 400 (exemple 5).

1)- Préparation du copolymère tronc :

- Dans le réacteur maintenu à température ambiante et sous agitation, on introduisait, après qu'ils aient subi un
25 dégazage à l'azote, 1180 g d'eau déminéralisée et 3,43 g de phosphate disodique, puis on dissolvait dans ce milieu 28,7 g de laurylsulfate de sodium à titre d'agent émulsifiant. On amenait alors la température du contenu du réacteur à 57°C et, tout en maintenant cette température, on ajoutait alors simultanément audit contenu les monomères formant le copolymère
30 tronc réticulé, à savoir acrylate de butyle, diène conjugué et agent réticulant. La température du réacteur étant toujours maintenue à 57°C, on ajoutait ensuite au milieu réactionnel 0,85 g de tertiododécylmercaptan dans 8 ml d'eau, comme limiteur de chaînes, et , à titre de système catalytique, 0,58 g
35 de métabisulfite de sodium dans 13,5 ml d'eau et 0,91 g de persulfate de potassium dans 13,5 ml d'eau. On maintenait ensuite le contenu du réacteur à 57°C pendant 3 heures, puis à 80°C pendant une heure après quoi le réacteur était refroidi

à 55°C.

On obtenait, avec une conversion de 98,5 % des monomères, un copolymère diène conjugué/acrylate de butyle/agent réticulant se présentant sous le forme d'un latex.

5 On donne dans le tableau II la nature et la quantité des monomères utilisés ainsi que les teneurs en diène polymérisé et en agent réticulant polymérisé du copolymère tronc produit dans chacun des exemples 2 à 5.

TABLEAU II

Exemple	Diène conjugué		Acrylate de butyle (g)	Agent réticulant		Copolymère tronc	
	Nature	Quantité (g)		Nature	Quantité (g)	Teneur en diène polymérisé (% en poids)	Teneur en agent réticulant polymérisé (% molaire)
2	Isoprène	81	628	MA	7,7	11,3	1
3	Butadiène	64,8	628	MA	38,5	8,9	4,8
4	Butadiène	64,8	628	DMEG	12,1	9,2	1
5	Butadiène	64,8	628	DMPEG	32,7	8,9	0,97

MA = méthacrylate d'allyle

DMEG = diméthacrylate d'éthylène glycol

DMPEG = diméthacrylate de polyéthylène glycol dont la chaîne polyoxyéthylène
a une masse moléculaire d'environ 400 (conférer la formule précitée
avec $X = CH_3$, $n = 2$ et $p = 9$).

2)- Greffage du méthacrylate sur le copolymère tronc:

Pour réaliser ce greffage on utilisait 290 g de méthacrylate de méthyle et opérait en suivant le mode opératoire décrit dans la partie a.2) de l'exemple 1.

5 La conversion du méthacrylate était d'environ 99 % dans chacun des essais réalisés.

Les copolymères greffés obtenus renfermaient une proportion de chaînes greffées de polyméthylméthacrylate représentant respectivement 40,6 % (exemple 2), 39,3 % (exemple 3), 10 41,4 % (exemple 4) et 40,1 % (exemple 5) en poids du copolymère tronc et possédaient une viscosité à l'état fondu correspondant à une valeur du couple du rhéomètre Brabender opérant comme défini précédemment, égale respectivement à 10,3 N.m (exemple 2), 14,5 N.m (exemple 3), 18,3 N.m (exemple 4) et 15 14,5 N.m (exemple 5).

b)- Préparation et caractéristiques des compositions de résines :

On préparait cinq compositions de résine à base de PVC comme décrit dans le paragraphe c) de l'exemple 1, en 20 utilisant en tant qu'additif choc un copolymère greffé pris parmi les copolymères greffés synthétisés dans les exemples 2 à 5 et le copolymère greffé témoin synthétisé comme décrit dans la partie b) de l'exemple 1.

25 A partir de ces compositions, on formait des éprouvettes et déterminait les caractéristiques de résistance au choc de ces dernières comme indiqué dans l'exemple 1.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

Provenance de l'additif choc	Choc-traction à 21°C			Choc IZOD avec entaille à 21°C	Choc à basse température		
	E ₂ (kJ/m ²)	EV ₂ (kJ/m ²)	% de perte		Température d'essai	Energie à la rupture (J/mm)	Force à la rupture (daN/mm)
Ex.2	740	502	32	13,9	-10°C	15,2	204
					-20°C	12	198
Ex.3	806	580	28	15	-10°C	13,8	197
					-20°C	9	183
Ex.4	718	498	30	13,4	-10°C	15,4	206
					-20°C	12	197
Ex.5	791	538	32	14,5	-10°C	13,5	198
					-20°C	10	185
Ex. 1.b (Ténoin)	710	381	46	13	-10°C	10	189
					- 20°C	7	178

Les résultats du tableau III montrent qu'en substituant au copolymère tronc butadiène/acrylate de butyle du copolymère greffé additif choc, un copolymère tronc réticulé butadiène ou isoprène/acrylate de butyle/agent réticulant, on améliore la résistance au choc de la composition de résine renfermant d'additif choc et tout particulièrement la résistance au choc à froid et après vieillissement.

EXEMPLES 6 A 8 :

a) - Synthèse de copolymères greffés réticulés

10 additifs choc suivant l'invention :

En opérant dans un réacteur équipé d'un dispositif d'agitation et muni d'une double enveloppe parcourue par un fluide caloporteur pour le maintien du réacteur en température, on préparait trois copolymères greffés réticulés
15 suivant l'invention par greffage de méthacrylate de méthyle sur un copolymère tronc consistant en un copolymère butadiène/acrylate de butyle/agent réticulant, ledit agent réticulant étant le diméthacrylate de polyoxyéthylène glycol possédant une chaîne polyoxyéthylène de masse moléculaire d'environ
20 400 (formule définie précédemment avec $X = CH_3$, $n = 2$ et $p = 9$) utilisé dans la synthèse de l'exemple 5.

La préparation du copolymère tronc et la mise en oeuvre du greffage étaient réalisées en suivant les conditions opératoires de l'exemple 5, avec toutefois utilisation de
25 quantités variables de l'agent réticulant.

La conversion des monomères au cours de chacune des étapes de préparation des copolymères greffés était d'environ 98 %.

30 b) - Préparation et caractéristiques des compositions de résine :

On préparait des compositions de résine à base de PVC comme décrit dans le paragraphe c) de l'exemple 1, en utilisant en tant qu'additif choc un copolymère pris parmi les copolymères greffés synthétisés comme décrit dans la partie a)
35 des exemples 6 à 8 et le copolymère greffé témoin synthétisé comme décrit dans la partie b) de l'exemple 1.

A partir de ces compositions, on formait des éprouvettes d'essai choc-traction et déterminait l'énergie à

la rupture E en choc-traction de ces éprouvettes comme indiqué dans l'exemple 1.

Les quantités d'agent réticulant utilisées, la composition des copolymères greffés produits et les résultats de l'essai choc-traction sont rassemblés dans le tableau IV.

Comme le montrent les résultats de l'essai choc-traction, les compositions de résines PVC renfermant l'additif choc suivant l'invention présentent une résistance au choc améliorée par rapport à une composition de résine correspondante renfermant la même teneur en additif choc témoin.

TABLEAU IV

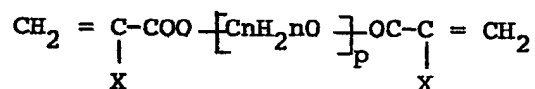
Exemple	Quantité d'agent réticulant utilisée (g)	Copolymère greffé					Choc-traction à 21°C E(Kj/m ²)
		Tronc		Greffons	Couple au rhéomètre Brabender (N.m)		
		Butadiène Polymérisé (% poids)	Agent réticulant polymérisé (% molaire)	Rapport pondéral greffons:tronc (%)			
6	4,9	9,28	0,15	41,6	16,8	789	
7	9,8	9,22	0,29	41,3	23	765	
8	98	8,2	2,8	36,7	20	760	
l.b (Témoin)	0	9,3	0	42	15,6	710	

REVENDICATIONS

- 1- Compositions de résines synthétiques ayant une résistance améliorée au choc, qui renferment un polymère thermoplastique, un additif choc du type copolymère greffé utilisé en
- 5 quantité pondérale allant de 0,5 à 50 parties pour 100 parties du polymère thermoplastique et constitué par un tronc, consistant en un copolymère statistique à base d'un diène conjugué choisi parmi le butadiène et l'isoprène et d'un acrylate d'un alcoyle en C₂ à C₁₂, sur lequel sont
- 10 greffées, en quantité allant de 10 à 200 % en poids du tronc, des chaînes d'un polymère d'un méthacrylate d'un alcoyle en C₁ à C₄, et éventuellement d'autres additifs, caractérisées en ce que le tronc du copolymère greffé additif choc consiste en un copolymère du diène conjugué, de l'acrylate
- 15 d'un alcoyle en C₂ à C₁₂ et d'un agent réticulant polyfonctionnel possédant dans sa molécule au moins deux groupements insaturés $\text{CH}_2=\text{C}<$, ledit copolymère tronc renfermant 0,5 à 35 % en poids de diène polymérisé et ayant une teneur molaire en agent réticulant polymérisé allant de 0,02 à 10 %.
- 20 2- Compositions de résines suivant la revendication 1, caractérisées en ce que l'agent réticulant est choisi dans le groupe formé par l'acrylate ou le méthacrylate d'allyle, les diacrylates ou les diméthacrylates d'alcoylène glycol ayant de 2 à 10 atomes de carbone dans la chaîne alcoylène,
- 25 le triacrylate ou le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triallylcyanurate, le triallylisocyanate, les diallylphthalates, le diallylitaconate et les divinylbenzènes.
- 3- Compositions de résines suivant la revendication 1, caractérisées en ce que l'agent réticulant est choisi parmi les
- 30 diacrylates ou diméthacrylates de polyoxyalcoylène glycol de formule
- $$\text{CH}_2 = \underset{\text{X}}{\text{C}} - \text{COO} - \left[\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{O} \right]_p \text{OC} - \underset{\text{X}}{\text{C}} = \text{CH}_2$$
- dans laquelle X représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle, n est un nombre entier allant de 2 à 4 et p est un
- 35 nombre entier allant de 2 à 20.
- 4- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que la teneur molaire du copolymère tronc en agent réticulant polymérisé se situe de 0,05 à 7 %.

- 5- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que la teneur en butadiène ou isoprène polymérisé dans le copolymère formant le tronc du copolymère greffé additif choc représente 1 à 25 % en poids dudit copolymère tronc.
- 6- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que le méthacrylate d'un alcoyle en C_1 à C_4 est le méthacrylate de méthyle.
- 7- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que la proportion des chaînes greffées, dans le copolymère greffé additif choc, prend des valeurs allant de 10 à 60 % en poids du tronc dudit copolymère greffé.
- 8- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que le polymère thermoplastique consiste en un ou plusieurs polycondensats, notamment polyesters, polycarbonates, ou polyamides.
- 9- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que le polymère thermoplastique consiste en un ou plusieurs polymères d'addition, et en particulier en un ou plusieurs polymères choisis parmi les homopolymères du chlorure de vinyle qui peuvent être éventuellement surchlorés et les copolymères qui résultent de la copolymérisation du chlorure de vinyle avec un ou plusieurs comonomères éthyléniquement insaturés et qui renferment au moins 80 % en poids de chlorure de vinyle polymérisé.
- 10- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisées en ce que la viscosité à l'état fondu du copolymère greffé additif choc correspond à des valeurs comprises entre 6 et 40 N.m pour le couple d'un rhéomètre Brabender, déterminé sur 50 g de l'additif choc maintenus dans ledit rhéomètre pendant 20 minutes à 200°C avec une vitesse de rotation des rotors du rhéomètre égale à 40 r.p.m.
- 11- Compositions de résines suivant les revendications 9 et 10, caractérisées en ce que, le polymère thermoplastique consistant en un ou plusieurs polymères à base de chlorure de vinyle, la viscosité à l'état fondu du copolymère greffé additif choc correspond à des valeurs dudit couple allant de 8 à 30 N.m et tout particulièrement de 10 à 25 N.m.

- 12- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 11, caractérisées en ce que leur teneur en copolymère greffé additif choc représente 1 à 30 % en poids du polymère thermoplastique.
- 5 13- Compositions de résines suivant l'une des revendications 9 à 12, caractérisées en ce que le polymère thermoplastique consiste en un ou plusieurs polymères à base de chlorure de vinyle, et que la teneur en copolymère greffé additif choc a une valeur allant de 2 à 10 % en poids du polymère thermoplastique.
- 10 14- Copolymère greffé constitué par un tronc, consistant en un copolymère statistique à base d'un diène conjugué choisi parmi le butadiène et l'isoprène et d'un acrylate d'un alcoyle en C_2 à C_{12} , sur lequel sont greffées, en quantité allant de 10 à 200 % en poids du tronc, des chaînes d'un polymère d'un méthacrylate d'un alcoyle en C_1 à C_4 , caractérisé en ce que le tronc du copolymère greffé additif choc consiste en un copolymère du diène conjugué, de l'acrylate d'un alcoyle en C_2 à C_{12} et d'un agent réticulant polyfonctionnel possédant dans sa molécule au moins deux groupements insaturés $CH_2 = C <$, ledit copolymère tronc renfermant 0,5 à 35 % en poids de diène polymérisé et ayant une teneur molaire en agent réticulant polymérisé allant de 0,02 à 10%.
- 15 15- Copolymère greffé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que l'agent réticulant est choisi dans le groupe formé par l'acrylate ou le méthacrylate d'allyle, les diacrylates ou les diméthacrylates d'alcoylène glycol ayant de 2 à 10 atomes de carbone dans la chaîne alcoylène, le triacrylate ou le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triallylcyanurate, le triallylisocyanate, les diallylphtalates, le diallylitaconate et les divinylbenzènes.
- 20 25 30 16- Copolymère greffé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que l'agent réticulant est choisi parmi les diacrylates ou diméthacrylates de polyoxyalcoylène glycol de formule



dans laquelle X représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle, n est un nombre entier allant de 2 à 4 et

p est un nombre entier allant de 2 à 20.

- 17- Copolymère greffé suivant l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que la teneur molaire du copolymère tronc en agent réticulant polymérisé va de 0,05 à 7%.
- 5 18- Copolymère greffé suivant l'une des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que la teneur en butadiène ou isoprène polymérisé dans le copolymère formant le tronc du copolymère greffé représente 1 à 25 % en poids dudit copolymère tronc.
- 10 19- Copolymère greffé suivant l'une des revendications 14 à 18, caractérisé en ce que le méthacrylate d'un alcoyle en C_1 à C_4 est le méthacrylate de méthyle.
- 15 20- Copolymère greffé suivant l'une des revendications 14 à 19, caractérisé en ce que la proportion des chaînes greffées, dans le copolymère greffé, représente 10 à 60 % en poids du tronc dudit copolymère greffé.
- 20 21- Copolymère greffé suivant l'une des revendications 14 à 20, caractérisé en ce que sa viscosité à l'état fondu correspond à des valeurs comprises entre 6 et 40 N.m pour le couple d'un rhéomètre Brabender, déterminé sur 50 g du copolymère greffé maintenus dans ledit rhéomètre pendant 20 minutes à 200°C avec une vitesse de rotation des rotors du rhéomètre égale à 40 r.p.m.
- 25 22- Copolymère greffé suivant la revendication 21, caractérisé en ce que sa viscosité à l'état fondu correspond à des valeurs dudit couple allant de 8 à 30 N.m et tout particulièrement de 10 à 25 N.m.